

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/16552

24.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2 0 0 2 年 1 2 月 2 5 日

出 願 番 号
Application Number:

特 願 2 0 0 2 - 3 7 4 7 8 8

[ST. 10/C]:

[J P 2 0 0 2 - 3 7 4 7 8 8]

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

PCT

出 願 人
Applicant(s):

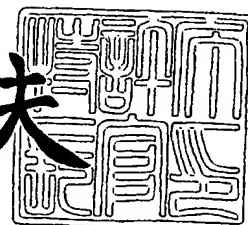
株式会社荏原製作所

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 2 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 PEB-0002
【提出日】 平成14年12月25日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C25B

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所
内

【氏名】 藤村 宏幸

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢 4 丁目 2 番 1 号 株式会社荏原総合
研究所内

【氏名】 芹川 ロベルト 正浩

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所
内

【氏名】 石川 直揮

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所
内

【氏名】 三島 孝博

【特許出願人】

【識別番号】 000000239

【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所

【代理人】

【識別番号】 230104019

【弁護士】

【氏名又は名称】 大野 聖二

【電話番号】 03-5521-1530

【選任した代理人】

【識別番号】 100106840

【弁理士】

【氏名又は名称】 森田 耕司

【電話番号】 03-5521-1530

【選任した代理人】

【識別番号】 100105991

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 玲子

【電話番号】 03-5521-1530

【選任した代理人】

【識別番号】 100114465

【弁理士】

【氏名又は名称】 北野 健

【電話番号】 03-5521-1530

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 185396

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ダイヤモンド成膜シリコンおよび電極

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 厚さが $500\mu\text{m}$ 以下のシリコン基材の少なくとも 1 部を導電性ダイヤモンドで成膜したダイヤモンド成膜シリコン。

【請求項 2】 シリコン基材が板状結晶成長法により製造されることを特徴とする請求項 1 に記載のダイヤモンド成膜シリコン。

【請求項 3】 板状結晶成長法が、EFG 法、ストリングリボン法またはデンドリティックウェブ法から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 2 に記載のダイヤモンド成膜シリコン。

【請求項 4】 シリコン基材が単結晶、多結晶またはアモルファスである請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のダイヤモンド成膜シリコン。

【請求項 5】 ケミカルベーパーデポジションによりシリコン基材を導電性ダイヤモンドで成膜することにより得られる請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のダイヤモンド成膜シリコン。

【請求項 6】 導電性支持基材と、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のダイヤモンド成膜シリコンとを備えたことを特徴とする電極。

【請求項 7】 導電性支持基材の少なくとも 1 カ所とダイヤモンド成膜シリコンが接合されていることを特徴とする請求項 6 に記載の電極。

【請求項 8】 導電性支持基材の少なくとも 1 つの面とダイヤモンド成膜シリコンが接合されていることを特徴とする請求項 6 に記載の電極。

【請求項 9】 導電性支持基材とダイヤモンド成膜シリコンが、導電性接合材料により接合されていることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の電極。

【請求項 10】 接合が、溶着または接着によるものである請求項 7 ないし 9 のいずれかに記載の電極。

【請求項 11】 厚さが $500\mu\text{m}$ 以下のシリコン基材の少なくとも 1 部をケミカルベーパーデポジションにより導電性ダイヤモンドで成膜することを特徴とするダイヤモンド成膜シリコンの製造方法。

【請求項 12】 板状結晶成長法により厚さが $500\mu\text{m}$ 以下のシリコン基材

を製造する工程（a）、

前記製造されたシリコン基材の少なくとも1部をケミカルベーパーデポジションにより導電性ダイヤモンドで成膜する工程（e）、

を含むことを特徴とするダイヤモンド成膜シリコンの製造方法。

【請求項13】 板状結晶成長法が、EFG法、ストリングリボン法またはデンドリティックウェブ法から選ばれる少なくとも1種である請求項12に記載のダイヤモンド成膜シリコンの製造方法。

【請求項14】 前記工程（a）および工程（e）が連続して行われることを特徴とする請求項12または13に記載のダイヤモンド成膜シリコンの製造方法。

【請求項15】 前記工程（a）と工程（e）との間に、少なくとも1回圧力を調整する工程（d）、をさらに含むことを特徴とする請求項12ないし14のいずれかに記載のダイヤモンド成膜シリコンの製造方法。

【請求項16】 前記工程（e）の後に、少なくとも1回圧力を調整する工程（f）、をさらに含むことを特徴とする請求項12ないし15のいずれかに記載のダイヤモンド成膜シリコンの製造方法。

【請求項17】 前記工程（a）と工程（e）との間、または存在する場合には工程（d）と工程（e）との間に、シリコン基材を巻き取る工程（b）、前記巻き取ったシリコン基材をケミカルベーパーデポジション装置に供給する工程（c）、をさらに含むことを特徴とする請求項12、13、15または16のいずれかに記載のダイヤモンド成膜シリコンの製造方法。

【請求項18】 前記工程（e）の後、または存在する場合には工程（f）の後に、ダイヤモンド成膜シリコンを巻き取る工程（g）、をさらに含むことを特徴とする請求項12ないし17のいずれかに記載のダイヤ

モンド成膜シリコンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、導電性ダイヤモンドで成膜されたシリコンおよびそのシリコンを用いた電極に関する。また、本発明は、ダイヤモンド成膜シリコンの製造方法に関する。本発明の電極は、電解反応、電極反応、センサー等に用いることができる。

【0002】

【従来の技術】

ダイヤモンドは、宝石、装飾品に用いられる光輝的特性を有するとともに、地球上で知られている最も硬い物質の一つであり、耐磨耗性、耐薬品性、耐圧力性等の優れた物理化学的安定性を示す物質である。この物理化学的安定性を応用した身近なものとしては、ガラスのダイヤモンドカッター、ドリルの刃、グラインダーの刃等数多くの応用品がある。

【0003】

またさらに、ダイヤモンドの炭素は、シリコンと同じ第IV族の元素である。このため、炭素がダイヤモンド構造（sp³結晶系）を形成すると、シリコンと同様に半導体特性を示し、原子間の結合力が強く、荷電子の束縛エネルギーに対応し、室温で約5.5 eVという大きなバンドギャップを持つようになる。そして、シリコンと同様に、硼素等の第III族の元素をドーパントとして用いることによりp型の半導体となり、また、窒素、リン等の第V族の元素をドーパントとして用いることによりn型の半導体となるため、ダイヤモンド電子デバイスの応用研究が進められている（非特許文献1参照）。純粋なダイヤモンドは、優れた絶縁体であるが、このドーパントの量を調整することにより、絶縁体から金属並みの導電性まで、任意の導電性を示すものに変更可能な材料である。

【0004】

近年、このダイヤモンドは、前記の物理化学特性や半導体特性以外に、特異的な電気化学特性をもつことが明らかにされ始めている。ダイヤモンドを電極とし

て用いた場合、水溶液中では大きな絶対過電圧値でしか酸素と水素の双方の発生が起こらず、従って広い熱力学の窓を示すことが明らかにされている。熱力学的計算からは、水素発生過電圧は水素標準参照電極 (SHE) に対して 0 V であり、酸素発生過電圧は +1.2 V であるため、熱力学の窓の広さは 1.2 V となる。電解液の条件にもよるが、この熱力学の窓は、例えば白金電極を用いた場合は 1.6 ~ 2.2 V、グラッシーカーボン電極を用いた場合は約 2.8 V であるのに対して、ダイヤモンド電極の場合は 3.2 ~ 3.5 V である。この広い熱力学の窓は、酸素と水素を発生させるのには不向きな電極であることを意味するが、その他の反応が電極で進行しうることになる。例えば、このダイヤモンド電極を排水処理に用いた場合は、排水の化学的酸素要求量 (COD) を高効率で除去できることが知られている (特許文献 1 参照)。これは、ダイヤモンド電極の表面に多くの OH ラジカルが発生し、この OH ラジカルが COD 成分を炭酸ガス等までに無機化するメカニズムが関与しているものと考えられている (特許文献 2 参照)。この OH ラジカルが電極表面で多く発生するため、ダイヤモンド電極を用いた飲料用、プール用、冷却棟用等など水の殺菌手方法が開発されつつある。

【0005】

さらにダイヤモンドの特異的な電気化学特性として、バックグランド電流 (残容電流) が他の電極と比較すると非常に低い点が挙げられる。バックグランド電流が低く、熱力学の窓が広いため、ダイヤモンドは水溶液中に含まれている金属、生態系物質の微量センサー用電極としての用途が期待されている。

【0006】

ところで、基材にダイヤモンドを成膜してダイヤモンド電極を製造する方法としては、ケミカルベーパーデポジション (CVD) が用いられ、現在主にホットフィラメント CVD とマイクロ波プラズマ CVD の二種類の方法が用いられている。これらの方法は、双方とも高圧をかけない減圧下での人工ダイヤモンドの合成法である。

【0007】

マイクロ波プラズマ CVD では、水素雰囲気下で数百 ppm から数% のメタン、アセトン、その他ダイヤモンドの炭素原となる有機物気体に 2.4 GHz 程度

のマイクロ波を照射してプラズマを発生させる。発生するプラズマ近傍に600～1000℃の温度に維持した基板をおくと、この基板の上にダイヤモンド膜が成長する。ダイヤモンド膜に導電性を持たせるために、水素雰囲気下にメタンガス以外に例えばジボラン、酸化硼素等の硼素源を混在させると、p型の半導体ダイヤモンド膜が成長する。マイクロ波プラズマCVDにより、主にシリコンウエハー基板にダイヤモンドが成膜されており、センサー等の用途開発が期待されている。なお、シリコンとダイヤモンドは同じ第IV族の元素であるため、結晶構造も近いことダイヤモンド膜のシリコン基板への密着性が良好であるとされている。シリコン上にダイヤモンドを成膜すると、非常に薄いシリコンカーバイドの中間層（インターレイヤー）が自然に生成され、このインターレイヤーによりダイヤモンド膜がシリコンウエハー基板に密着されることとなる。このマイクロ波プラズマCVDで生成するダイヤモンド膜は、比較的安定であり高品質なものであることが知られている（特許文献3参照）。

【0008】

一方、ホットフィラメントCVDでは、炭素源として、メタン、エタン、プロパン、ブタン、不飽和炭化水素等の一種類以上の炭化水素、エタノール等のアルコール類、またはアセトン等のケトン類が、数%含まれている水素ガス雰囲気下で、タングステン、タンタルまたはルテニウム等のフィラメントを約2000℃までに加熱すると、フィラメント近傍に設置してある基板にダイヤモンド膜が成長する。この基板の上に長いフィラメントを配置する事によって、大面積のダイヤモンド膜を製造することが可能となる。例えば、1m²の基板を成膜する場合、成膜チャンバーに挿入されている基板の上に、長さ1mのフィラメントを5cm間隔で20本設置すればよい。マイクロ波プラズマCVDと同様に、硼素源をメタン等とともに供給すると、p型の半導体がダイヤモンド膜が成長する。この時の基板温度は、約800℃に維持される。ホットフィラメントCVDは、このような大面積成膜が可能のため、サイズの制限がない金属基板へ成膜する技術が開発されている（特許文献4参照）。

【0009】

【特許文献1】 特開平7-299467号公報

【特許文献2】 特開 2000-254650号公報

【特許文献3】 特開平 10-167888号公報

【特許文献4】 特開平 9-124395号公報

【非特許文献1】 大串秀世、「未来材料」、2002年、第2巻、第10号、p. 6-13

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、ダイヤモンド電極に用いられているシリコン基材は、シリコンウエハーを用いたものが多く、その表面積はきわめて小さいものであった。即ち、現在市販されているシリコンウエハーの主流サイズは直径が8インチ（200mm）であり、最も大きなシリコンウエハーサイズでも、直径が300mmである。従って、シリコンを基材とする大きな表面積を有するダイヤモンド電極を製造することには、限界があった。さらに、マイクロ波プラズマCVDを用いた場合は、数センチ角の小さな基板には問題なくダイヤモンドを成膜できるが、大型サイズの基板、例えばメートル角の基板となると、基板全面にダイヤモンド膜を形成させるのは非常に困難であるのが現状である。即ち、この大面積化の難しさは、このようなメートル角サイズの基板全面をカバーするプラズマを発生する技術的な難しさに起因している。

【0011】

さらに、これらシリコンウエハーの厚さは通常約725 μ m以上であるため、面積の大きな導電性支持基材にダイヤモンドで成膜したシリコンウエハーを接合させて大面積の電極を作製しようとしても、シリコンウエハーの可撓性が少ないため接合が容易でなく、また、シリコンウエハーの導電性もその厚みのために低くならざるを得ず、電極として用いることには問題があった。

【0012】

また、基板に単結晶ダイヤモンドを用いれば、マイクロ波プラズマCVDではホモエピタキシャル構造のダイヤモンドの成長が可能であるが、シリコンウエハー上に造られているダイヤモンド膜は、ほとんどの場合多結晶ダイヤモンド膜であった。

【0013】

一方、上述したように、ホットフィラメントCVDではサイズの制限がない金属基板へ成膜する技術が開発され、金属基板としては、タンタル、ニオブ、タングステンが用いられている。

【0014】

しかし、これらの基板金属の結晶構造は、ダイヤモンドのエピタキシアル結晶構造とは完全に異なるものである。従ってこの金属基板にダイヤモンドを密着させるのには、金属とダイヤモンドを接合する強固なインターレイヤー（中間層）が必須である。例えば、金属板であるニオブにダイヤモンドを成膜する場合、ニオブカーバイドのインターレイヤーを造る必要性があるが、このニオブカーバイドの層は、シリコンカーバイドのように容易に形成されないため、ダイヤモンド成膜を開始する前に、別途ニオブカーバイド層を成膜するステップを設ける必要がある。このような金属カーバイドの成膜条件は、基板金属の前処理、成膜温度、ガス組成条件によって大きく影響され、操作条件が複雑であり、各操作因子が形成される金属カーバイドに与える影響は、まだ完全に明らかになっていないのが現状である。そして、金属カーバイド層の状態によって成膜させるダイヤモンド層の品質、特に安定性（耐久性）が大きく影響されるという問題があった。また、金属カーバイド層に直接ホットフィラメントCVDでダイヤモンドを成膜し始めても、結晶化が遅いため、通常は種結晶としてダイヤモンド微粉末を金属カーバイド層に埋め込む必要があった。

【0015】

さらに、例えば、ニオブ基材のダイヤモンド電極を製造する場合は、最終的な電極と同じ形状にした導電性支持基材を準備し、この上にダイヤモンド膜を直接成膜していた。この成膜は800℃以上の高温で行われるため、導電性支持基材に熱ひずみ等が起こり、設計どおりの電極が得られないという問題があった。そして、電極が3次元的なものであると、この熱による変形がさらに顕著なものとなる。

【0016】

さらに、従来のダイヤモンド電極の製造方法は、基本的にはバッチ式である。

即ち、シリコンウエハーまたは金属母材を1ロットごとCVD装置に搬入し、CVD装置の減圧、昇温、成膜、降温、昇圧等を繰り返し、その製造方法に多大にエネルギーのロスがあった。そのため、これらの課題が特にダイヤモンド電極の量産化を妨げ、ダイヤモンド電極が普及しない理由の一つとなっていた。

【0017】

本発明は、これらの問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、工業的に利用可能なダイヤモンド電極およびこのダイヤモンド電極に用いるダイヤモンド成膜シリコン、さらにこれらの製造方法を提供することである。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、一定の厚さのシリコン基材に導電性ダイヤモンドを成膜したシリコンを用いることにより、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0019】

即ち、本発明は、厚さが500 μ m以下のシリコン基材の少なくとも1部を導電性ダイヤモンドで成膜したダイヤモンド成膜シリコンである。

【0020】

また、本発明は、導電性支持基材と上記ダイヤモンド成膜シリコンとを備えたことを特徴とする電極である。

【0021】

また、本発明は、厚さが500 μ m以下のシリコン基材の少なくとも1部をケミカルベーパーデポジションにより導電性ダイヤモンドで成膜することを特徴とするダイヤモンド成膜シリコンの製造方法である。

【0022】

さらに、本発明は、板状結晶成長法により厚さが500 μ m以下のシリコン基材を製造する工程、
前記製造されたシリコン基材の少なくとも1部をケミカルベーパーデポジションにより導電性ダイヤモンドで成膜する工程、
を含むことを特徴とするダイヤモンド成膜シリコンの製造方法である。

【0023】

【発明の実施の形態】

本発明に用いるシリコン基材としては、厚さが $500\mu\text{m}$ 以下のものであれば特に制限はない。例えば、シリコンウエハーを作製するときに用いられるシリコンインゴットをスライスして、厚さが $500\mu\text{m}$ 以下のシリコン基材としたものを用いることができる。なお、シリコンインゴットをスライスする場合は、キリしろ部分の無駄が生じるため、板状結晶成長法により $500\mu\text{m}$ 以下のシリコン基材を製造したものを用いることがより好ましい。ここで、板状結晶成長法とは、板状のシリコン基材を得る方法を意味し、厚さが $500\mu\text{m}$ 以下のシリコン基材を得られるものであれば特に制限はない。板状結晶成長法の具体例としては、EFG法 (Edge-defined Film-fed Growth法)、ストリングリボン法またはデンドリティックウェブ法等が好ましい例としてあげることができ、この中でデンドリティックウェブ法がより好ましい例としてあげることができる。ここで、EFG法は、シリコン融液を、融液の供給と結晶形状を規定する型であるダイのスリットを毛細管現象によって上昇させ、そこに種結晶を接触させて固化させたものを引き上げることにより、シリコン基材を得る方法である。また、ストリングリボン法は、シリコン融液中から複数のストリング (紐) を垂直方向に引き上げて、ストリングの間に表面張力で支えられた膜を固化させたものを引き上げることにより、シリコン基材を得る方法である。また、デンドリティックウェブ法は、ダイを用いずにシリコン融液に直接種結晶を接触させ、種結晶から伸びた複数のデンドライト (樹枝状結晶) の間に表面張力で支えられた薄い膜 (ウェブ) を固化させたものを引き上げることにより、シリコン基材を得る方法である (特開昭63-144187号公報、特開2000-319088号公報参照)。

【0024】

これらの板状結晶成長法によれば、表面積の大きなシリコン基材を得ることが容易であり、工業的に用いられる表面積の大きな電極に、本発明のダイヤモンド成膜シリコンを用いる場合には、特に有利となる。

【0025】

また、本発明に用いるシリコン基材の厚さの下限は、特に制限はないが、取り扱いやすさの観点から、 $0.1\mu\text{m}$ 以上のものが好ましい。即ち、本発明に用いるシリコン基材の厚さとしては、好ましくは $0.1\sim 500\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim 300\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $50\sim 200\mu\text{m}$ である。なお、厚さが $500\mu\text{m}$ を超えると電気抵抗が高くなり、電極に用いた場合は不利となる。また、 $500\mu\text{m}$ を超えると可撓性が少なくなるため、壊れやすく、さらに高電流密度で使用した場合に発生する熱による熱膨張を吸収できずに、割れやすくなるという問題がある。

【0026】

また、本発明に用いるシリコン基材は、単結晶、多結晶またはアモルファスのいずれであってもよいが、ダイヤモンド膜が成膜しやすく、密着性が優れるという観点から単結晶が好ましい。

【0027】

図1に、本発明のダイヤモンド成膜シリコンの実施形態の一例を示す。ダイヤモンド成膜シリコンは、シリコン基材70aが、導電性ダイヤモンド層70bで成膜されている。図1aでは、幅が 100mm 、長さが 1m のダイヤモンド成膜シリコンの例を示すが、これらの幅や長さをより大きく、またより小さくもできる。長さの長いダイヤモンド成膜シリコンを製作する場合には、後述する図3、図5に示した実施の形態を用いればよい。また、センサー等に用いるより小さなダイヤモンド成膜シリコンが必要な場合は、ダイヤモンドカッター等で任意に小さく切断することにより得ることができる。また、図1bに示すように本発明のダイヤモンド成膜シリコンは、薄いため可撓性があり、後述する大きな電極の組立でも容易に行うことができる。

【0028】

本発明のダイヤモンド成膜シリコンは、厚さが $500\mu\text{m}$ 以下のシリコン基材の少なくとも1部をCVDにより導電性ダイヤモンドで成膜することにより製造することができる。以下に、本発明のダイヤモンド成膜シリコンの製造方法について、図面を参照して説明する。

【0029】

図2に、本発明の製造方法の実施形態の一例を示す。この実施形態では、板状結晶成長法1による厚さ $500\mu\text{m}$ 以下のシリコン基材の製造工程、CVDダイヤモンド成膜の前処理工程2、ダイヤモンド成膜工程3で構成される。その後、電極を製造する場合には、導電性支持基材の前処理工程4、導電性接合体を用いたダイヤモンド成膜シリコンと導電性支持基材の接合工程5、および電極組立て工程6が行われる。

【0030】

シリコン原料とドーパントを投入し、板状結晶成長法1により厚さが $500\mu\text{m}$ 以下のシリコン基材が製造される（工程（a））。p型のシリコン基材を製造する場合は、ドーパントとして硼素原料、ガリウム原料、インジウム原料が好ましく用いられる。n型のシリコン基材を製造する場合は、ドーパントとしてリン原料、アンチモン原料、ヒ素原料が好ましく用いられる。ドーパントは、シリコン基材の電気抵抗（体積抵抗率）が $10\Omega\text{cm}$ 以下、好ましくは $50\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下、さらに好ましくは $15\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下になるように添加することが望ましい。なお、シリコン基材を溶融炉から引き上げた後に、イオン注入法でドーピングしてもよく、この場合はドーパントを溶融炉に入れる必要性はない。

【0031】

シリコン基材の幅は、通常 $1\text{mm}\sim 300\text{mm}$ 、好ましくは $5\text{mm}\sim 200\text{mm}$ 、さらに好ましくは $10\text{mm}\sim 150\text{mm}$ である。幅が 1mm 未満では、機械的な強度が弱いため、ダイヤモンド成膜が困難となる場合がある。また幅が 300mm を超えると、均一なシリコン基材が得られにくい場合がある。ここで製造されるシリコン基材の長さはエンドレスであるため、連続的にダイヤモンド成膜の前処理工程2、さらに、シリコン基材の少なくとも1部をCVDにより導電性ダイヤモンドで成膜する工程（工程（e））に、コンベヤ等で送ってもよい。この場合、工程（a）と工程（e）が連続して行われることとなる。

【0032】

なお、シリコン基材の引き抜き速度は一定であるため、成膜するダイヤモンドの厚さによっては、成膜速度が追いつかない場合がある。即ち、CVDでダイヤモンド膜を成膜する場合の成膜速度は通常 $0.1\sim 5\mu\text{m/h}$ 程度であるので、

例えば $3\ \mu\text{m}$ のダイヤモンド膜厚を $1\ \mu\text{m}/\text{h}$ で成膜する場合、CVDチャンバーの滞留時間が3時間近く必要となる。このような場合は、熔融炉から取り出した直後に、シリコン基材を所定の長さにダイヤモンドカッター等で切断することが好ましい。なお、ここで切断する長さは、最終的な電極の形状、用途または後述するCVD装置の構成に合わせることもできる。所定の長さに切断されたシリコン基材は、バッチ式で前処理工程2に送られる。

【0033】

なお、熔融炉から引き抜いた直後のシリコン基材はまだ高温であるため、一旦 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 以下の緩やかな降温速度で冷却することが好ましい。常温近い温度にまで冷却されたシリコン基材は、前処理工程2に送られ、ここでシリコン基材の表面近傍に付着している金属不純物や酸化ケイ素皮膜等をクリーニングおよびエッチングされる。金属不純物の除去には、通常塩酸水溶液等が、酸化ケイ素皮膜の除去には通常フッ酸水溶液が、それぞれ用いられる。なお、エッチング後数時間放置することにより酸化ケイ素の皮膜が自然に形成されるため、この酸化ケイ素の除去作業は、ダイヤモンド成膜工程3に送る直前に行うことが好ましい。

【0034】

本発明において、ダイヤモンド成膜の工程は、連続式またはバッチ式のいずれでも行うことができる。連続式で行う場合はマイクロ波プラズマCVDを用いることが好ましく、バッチ式で行う場合はホットフィラメントCVDで行うことが好ましいが、これらの組み合わせに限定されるものではない。

【0035】

図3、図5、図6に、シリコン基材のダイヤモンド成膜工程の一例を示す。図3は $1\text{m} \sim 20\text{m}$ 、図5は $20\text{m} \sim 300\text{m}$ 、図6は 2m 以下の長さのシリコン基材をダイヤモンド成膜するのに適した例であるが、これらの寸法は目安であり、厳密に守る必要性はない。

【0036】

図3は、マイクロ波プラズマCVDで長さ $1\text{m} \sim 20\text{m}$ のシリコン基材をダイヤモンド成膜するのに適した例である。マイクロ波発生部は、マイクロ波発生源20、マイクロ波の導波管21、マイクロ波を透過させる窓22で構成されてい

る。マイクロ波発生源 20 は通常使用されている 2.45 GHz のものでもよく、またはより高周波のものを用いてもよい。窓 22 は、サファイヤ、石英等のマイクロ波が透過し、且つ圧力的に遮断するものであれば特に制限はない。所定の温度、圧力において CVD チャンバー 23 内に水素、メタン等の炭素源、ドーパント源で構成される反応ガス 24 を挿入してマイクロ波照射を行うと、プラズマボール 26 が発生し、シリコン基材 27 の表面でダイヤモンドの成膜が進行する。

【0037】

ダイヤモンド成膜時のシリコン基材の温度は、600～1000℃の所定温度に制御することが好ましい。シリコン基材の温度制御を行うために、ヒーター 33 を設けてもよい。

【0038】

CVD チャンバー 23 をダイヤモンド成膜時に常に一定の圧力に維持するために、または装置のスタートアップ時のクリーニング等で高真空引きをするために、CVD チャンバーは、経路 25 を介して真空ポンプに連結されている。CVD 装置には、マイクロ波発生部の他に、シリコン基材 27 が搬入、排出される部分に別途真空チャンバー 30 および 31 を設けることが好ましい。真空チャンバー 30 は 30a、30b、30c、また真空チャンバー 31 は 31a、31b、31c と、圧力と温度が異なった 3 のパーティションに区別されている。パーティション 30a、30b、31b および 31c には、個別に圧力を調整するための真空ポンプ、圧力制御機構が設けられている。チャンバー 30 および 31 は、CVD チャンバー 23 と開口部 32 によって区切られており、パーティション 30c および 31a の圧力は、CVD チャンバー 23 と同圧である。パーティション 30b および 31b の圧力は、CVD チャンバー 23 より高圧に維持される。例えば、CVD チャンバー 23 が 10 Torr で運転される場合は、パーティション 30b および 31b の圧力は、100 Torr に維持させる。この時パーティション 30a および 31c の圧力は、例えば 400 Torr に設定される。このように CVD チャンバー 23 の圧力と外気圧とを、パーティションを介して段階的に減圧となる機構を設けることが好ましい。これは、シリコン基材と同伴して

空気等がCVDチャンバー23に漏れないようにするためである。なお、パーティション30a、30b、30cのいずれかによる圧力の調整は、本発明の少なくとも1回圧力を調整する工程(d)を構成し、また、パーティション31a、31b、31cのいずれかによる圧力の調整は、本発明の少なくとも1回圧力を調整する工程(f)を構成する。

【0039】

さらにこれらのパーティションには、空気の進入を防ぐためにゴムダンパー29が設けられている。図4に、ゴムダンパー部分の詳細を示す。ゴムダンパー29は、上下に取り付けられている2枚のゴム板29aおよび29bで構成されており、パーティション30aの壁面に接着されて、さらにネジ止めされている。この上下のゴム板29aおよび29bは、重なり合う部分があり、この重なった部分の間にシリコン基材27が挟まれる。またゴム板29aおよび29bが約90度屈曲した場所に間隔があくので、この部分はタッパ29cで密閉されている。このゴムダンパー29は、片側が減圧になっているため、圧力の差によってシリコン基材27に密着し、空気の進入を防ぐ機構として働く。ゴムダンパー29の材料には天然ゴム、シリコンゴム等の各種ゴム材料を用いることができるが、好ましくは耐熱性、耐薬品性に優れているフッ素系のゴムが使用される。このゴムダンパー29を用いた空気の遮断機構は、厚さが500 μ m以下のシリコン基材を用いることで初めて可能になるものである。従来の1mm近い厚み、径300mmの丸いシリコンウエハーで実現できないものである。パーティション30cおよび31aの長さは、シリコン基材の搬入スピードにより適宜決定されるものであるが、通常は50cm程度である。なお、パーティション30cおよび31aの長さを極端に短くすると、これらのゴム材料を用いた場合でも、温度が150℃以上になると密閉性が低くなる場合がある。なお、この実施の形態の例では、これらのパーティションの温度を制御する機構を設ける必要はないが、精密な温度制御を行う場合は、温度制御機構を設けてもよい。

【0040】

真空チャンバー30および31は、導入するシリコン基材の厚さが500 μ m以下と薄いため、高さを低く、例えば1mm以下とすることができ、コンパクト

な装置構造が可能となる。開口部 32 は、マイクロ波を遮断でき且つシリコン基材が挿入できるに高さであり、ダイヤモンド成膜するシリコン基材の厚みによって可変できるゲート構造を設けることもできる。開口部 32 の幅も成膜するシリコン基材に適宜あわせることができ、通常は 300 mm 以下である。この開口幅は比較的広いが高さが低いため、マイクロ波が外気または真空チャンバー 30 および 31 に漏れる心配はない。この開口部 32 および CVD チャンバー 23 は、マイクロ波を遮断するために金属性であることが好ましい。また、シリコン基材は可撓性を有するため、CVD チャンバー 23 のヒーター 33 の上には、金網またはすのこ構造の支えを設けることが好ましい。

【0041】

シリコン基材の CVD チャンバー 23 の通過速度は、CVD チャンバー 23 の前後にある回転機構 28 で調整される。成膜開始時には、入り口側の回転機構 28a でシリコン基材 27 の先端をプラズマボール 26 の下まで押し出し、ダイヤモンド成膜シリコンが出口側の回転機構 28b に到達した後に、この出口側の回転機構 28b でチャンバー通過速度の調整を行ってもよい。シリコン基材 27 の CVD チャンバー 23 内での滞留時間は、この回転機構 28 で可変でき、ダイヤモンド成膜の厚さの調整が可能となる。例えば、シリコン基材 27 の通過速度としては、1 mm/h ~ 500 mm/h を挙げることができる。なお、技術の発展により、より高速でダイヤモンド成長できる CVD 技術が今後開発されると、この通過速度はより高速化できることは無論である。なお、シリコン基材 27 は、CVD チャンバー 23 内のプラズマボール 26 の下方に到達して、初めてダイヤモンド成膜が開始される。従って、シリコン基材 27 がプラズマボールの下方に到達するまでは、より高速で挿入しても差し支えない。CVD チャンバー 23 の壁面に別途、石英等の覗き窓を設けてプラズマボール 26 に到達したことを確認してもよい。この場合、電子レンジに用いるような金網または金網状に金属を印刷したマイクロ波遮断機構を窓に設けることが好ましい。

【0042】

なお、マイクロ波プラズマ CVD では、特に大面積のプラズマを発生、制御することが難しいため、この実施の形態の例で用いられるシリコン基材の幅は、通

常 300 mm 以下、好ましくは 200 mm 以下、さらに好ましくは 150 mm 以下である。

【0043】

本発明では、厚さが 500 μ m 以下のシリコン基材を成膜基材として用いることにより、マイクロ波プラズマ CVD で連続的且つ容易にダイヤモンド成膜が可能となり、後述の電極の量産製造に寄与するものである。

【0044】

図 5 に、長さ 20 m 以上のシリコン基材をダイヤモンド成膜するのに好ましい実施の形態を示す。図 5 では、CVD チャンバー 23 およびマイクロ波発生部は図 3 と同様であるが、シリコン基材の搬入および排出機構が異なる。板状結晶成長法によりシリコン基材 27 を製造した後、シリコン基材を巻き取る工程 (b) により、シリコン基材 27 はドラム 41 に巻きつけられた状態におかれる。ドラム 41 の径は、通常 50 mm 以上、好ましくは 300 mm 以上、さらに好ましくは 600 mm 以上である。径が 50 mm 未満の場合は、特に単結晶のシリコン基材において曲げによる亀裂が入りやすくなる。また、ダイヤモンド成膜シリコンは、ドラム 43 に巻物として回収され、このドラム 43 の径も 50 mm 以上とすることが好ましい。また、成膜されるダイヤモンド膜の厚さは通常 20 μ m、好ましくは 10 μ m 以下、より好ましくは 5 μ m 以下である。ドラム 42 に回収されるため、ダイヤモンド膜の厚さが 20 μ m 以上であると、ダイヤモンド膜部分に亀裂が起こりやすくなる。また、ドラム 42 の設置方法としては、ダイヤモンド成膜された面が外側になるようにすることが好ましい。これは、ダイヤモンドの熱膨張率がシリコンより低いためである。すなわち、ダイヤモンドが成膜される 600 ~ 1000 $^{\circ}$ C の CVD チャンバー内では、シリコン基材は伸びた状態になっている。これを常温付近までに降温するとダイヤモンド層はシリコン基材の縮小により、加圧された状態になる。ドラムボックス 42 でダイヤモンドが成膜されている面を中向きして巻きつけると、さらにこのダイヤモンド成膜層を加圧することになり、ダイヤモンド層に不安定性を与える要因になる。

【0045】

シリコン基材 27 のロード、アンロードはバッチ式であるが、一旦セットされ

れば長いシリコン基材を連続的に成膜できるため、後述の電極の量産化に充分その役割を果たす。ドラムボックス40および42、通路44および45の圧力は、CVDチャンバー23と基本的に同圧になっており、圧力的に外気と隔離できる構造となっている。成膜をスタートするときは、ドラムボックス40、42を開放し、シリコン基材27を巻物状としたドラム41を設置し、巻き取り開始を可能にするためシリコン基材の先端をドラム43まで張る。この時、プラズマボール26の下方からドラム43までのシリコン基材は、成膜されず無駄になるので、ここでは他の材料のダミーをシリコン基材27の先端に接合して用いてもよい。ドラム41を設置後、経路25につながっている真空ポンプを用いて0.1 Torr以下まで系全体を減圧し、空気を除き取る。ついで反応ガス24をCVDチャンバー23に挿入し、ガス流量と真空ポンプの調整を行い、所定の減圧下でマイクロ波発生装置を稼働させて成膜操作を開始する。なお、シリコン基材27のCVDチャンバー23内の通過速度は、回転機構46を用いて制御させることが好ましい。ドラム43の回転は、シリコン基材をたるみ無く巻きとれる程度のトルクをかけておき、滞留時間の制御には回転機構46の回転数で調整する。ドラム43の回転数を一定にしておいてもダイヤモンド成膜シリコンが巻き取られるのに伴い、径が大きくなり、通過速度が一定に制御できないためである。通過速度は、成膜したいダイヤモンド膜の厚みによって調整できるが、通常は1 mm/h~500 mm/hである。なお、技術の発展により、より高速でダイヤモンド成長できるCVD技術が今後開発されると、この通過速度はより高速できることは無論である。なお、回転機構46によりシリコン基材27をCVDに搬入する工程は、本発明の巻き取ったシリコン基材をCVD装置に供給する工程(c)を構成する。また、ドラム43にダイヤモンド成膜シリコンを巻き取る工程は、本発明のダイヤモンド成膜シリコンを巻き取る工程(g)を構成する。

【0046】

本発明では、図3および図5に示した例から明らかなように、通常は大面積での成膜が困難であるマイクロ波プラズマCVDを用いても、連続的なダイヤモンド成膜が可能となり、後述の電極の量産化に大きく貢献することとなる。

【0047】

次に図6に、ホットフィラメントCVDを用いた場合の本発明の実施の形態の一例を示す。これは、シリコン基材の長さが2m以下の場合に適した成膜方法および装置である。成膜装置は、CVDチャンバー51、ロードチャンバー52、アンロードチャンバー53、ヒータリングチャンバー54、クーリングチャンバー55で構成され、ロードおよびアンロードチャンバーはゲート56およびゲート57により圧力的に完全に隔離できる構造となっている。さらにロードチャンバー52はシリコン基材27の搬入用のゲート58を、アンロードチャンバー55はダイヤモンド成膜シリコンの取り出し用のゲート59を有する。各チャンバー下部には、シリコン基材27の搬送用の金属製のコンベヤ60、61、62が設置されている。CVD成膜のためのタングステンフィラメント50が、シリコン基材27の長さ方向と直角になるように、CVDチャンバー51の上部に設置されている。タングステンフィラメントは、必ずしも直角に設置する必要性はないが、直角に設置するのが好ましい。即ち、シリコン基材27の長さが1m以上の場合、同じ方向に設置しようとするフィラメントも1m以上のものを設置する必要性が出てくるが、ダイヤモンド成膜時はこのフィラメント温度が約2000℃もの高温になり、フィラメント自体もたるみが出てくる。このため、できるだけ短いフィラメントで設置できるよう、直角に位置することが好ましい。CVDチャンバー51には反応ガス24の挿入用の配管と、真空引きするための経路25が設置されている。ロードチャンバー52、アンロードチャンバー53には、水素挿入ライン63および64が設置されており、さらに真空引きするライン65および66が設置されている。またCVDチャンバー51には、ダイヤモンド成膜時のシリコン基材温度を制御するためのヒーター33が設けられており、ダイヤモンド成膜時のシリコン基材温度は600℃～1000℃の範囲に制御される。

【0048】

ヒータリングチャンバー54およびクーリングチャンバー55は、図7に示すように、CVDチャンバー51のシリコン基材温度(T_{CVD})から室温(RT)までに急激な昇温または降温が起こらないような構造となっている。これは、温度ショック等によりシリコン基材27に破損を生じさせないためである。さらに

、ダイヤモンド成膜シリコンでは、ダイヤモンド層とシリコンの熱膨張率の違いに起因する降温操作により生じた応力を緩和させる必要性があるためである。この降温または昇温速度は、シリコン基材温度の変化が $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 以下になるようにすることが好ましい。ヒーティングチャンバー54およびクーリングチャンバー55ではCVDチャンバー51の放熱、熱滞留により自然にこのような温度分布が通常形成されるが、より正確な温度分布維持をする場合は、補助用のヒーターまたは間接冷却機構をヒーティングチャンバー54および／またはクーリングチャンバー55の下部に設けてもよい。

【0049】

次に、この実施の形態におけるシリコン基材の成膜操作について説明する。定常状態では、CVDチャンバー51、ヒーティングチャンバー54およびクーリングチャンバー55内に、水素ガス、数%のメタン、数100～数1000ppmのドーパント源が、 $0.5\sim 100\text{Torr}$ の圧力に維持されている。CVDチャンバー51では、フィラメント50の温度が 2000°C 近傍、基材温度が 800°C 近傍に維持されており、ダイヤモンド成膜が行われる。ゲート56は閉となっており、ゲート57は開となっている。シリコン基材27の挿入には、まずロードチャンバー52内を真空引き(0.1Torr まで)し、反応ガスをロードチャンバー52内から除去する。ついでロードチャンバー52に空気を、水素ラインとは別経路(図示は省略)により挿入して常圧にする。常圧になって初めてゲート58が開けられ、シリコン基材27がロードチャンバー52に挿入される。図6にはシリコン基材を1枚のみロードしてあるが、挿入する数は複数であってもよい。シリコン基材27を挿入後、ゲート58は密閉され、真空引きを行い、ロードチャンバー52内から空気が除去される。ついでライン63から水素を挿入してCVDチャンバー51の圧力と同圧にしておき、この状態で成膜スタンバイとなる。CVDチャンバー51内では順次シリコン基材27が成膜されており、成膜が終了したダイヤモンド成膜シリコンは連結しているクーリングチャンバー55に移り、緩やかな冷却で室温近い温度まで降温される。ゲート57は開となっているため、冷却が終了したダイヤモンド成膜シリコンがアンロードチャンバー53に近づいてくると、アンロード操作が開始される。ダイヤモンド成

膜シリコンがアンロードチャンバー 53 に近づくと、まずダイヤモンド成膜シリコンが完全にアンロードチャンバー 53 内に入るように、コンベヤ 60 の送り操作が行われる。このダイヤモンド成膜シリコンがアンロードチャンバー 53 に近づいたことは、各種市販されているレーザー等の位置センサーで感知できる。アンロードチャンバー 53 にダイヤモンド成膜シリコンが完全に挿入されると、ゲート 57 が閉じられ、ライン 66 の真空引きにより反応ガスが除去される。ついでアンロードチャンバー 53 に、水素ラインとは別の経路（図示は省略）により空気が挿入され、ゲート 59 を開放してダイヤモンド成膜シリコンが取り出される。アンロード操作開始のゲート 57 が閉となった時点で、ロードチャンバー 52 にスタンバイ状態になっていたシリコン基材 27 のロード操作が行われる。ロード操作では、ゲート 56 が開放されコンベヤ 61 の送り操作が行われる。この時ヒータチャンバー 54 のコンベヤ 60 は常に一定の速度で移動しているため、完全にシリコン基材 27 が昇温チャンバーに移るのには時間が掛かる。完全に昇温チャンバーに移ったことを、レーザー等の位置センサーで確認することが好ましい。ヒータチャンバー 54 にシリコン基材が完全に移ると、ゲート 56 が閉じられる。またアンロードチャンバー 53 からダイヤモンド成膜シリコンの取り出しが終ると、ゲート 59 は密閉され、アンロードチャンバー 53 内の空気は真空引きにより除去される。ついで、水素ガスがライン 64 より導入され、CVD チャンバー 51 と同圧にされる。同圧になった事が確認された後に、ゲート 57 が開放される。このような操作を繰り返しながら、半連続的にホットフィラメント CVD でダイヤモンド成膜が行われる。この実施の形態の例では、ロードおよびアンロード操作で同圧にするために水素ガスを充填しているが、水素ガスのかわりに反応ガスそのものを充填してもよい。なお、炭素源が含まれている反応ガスが、300～600℃の中温雰囲気下に置かれるとすすが発生する傾向があるので、好ましくは水素ガスがロードおよびアンロード操作で用いられる。ロードおよびアンロードチャンバーの大きさは、シリコン基材 27 がコンベヤの上に入り込めるものあればよいので、高さを低くすることができる。このため、真空引き、水素ガスを充填する容量が少なくても済み、コンパクトなロードおよびアンロードチャンバーの設計が可能である。すなわち、従来のホットフィラ

メントCVD装置のように、CVDチャンバー全体の真空引きの必要性がない。また、本実施例によるとCVDのフィラメントおよびCVDチャンバーの温度は常に略一定である。従来のホットフィラメントCVD装置および方法のように、基材ごとに昇温、降温、真空引きを繰り返す必要性がなく、電気代等の成膜コストを著しく低減でき、さらにフィラメントも長寿命化される。

【0050】

次に、本発明の電極について説明する。本発明の電極は、導電性支持基材とダイヤモンド成膜シリコンとを備えたものである。本発明に用いる導電性支持基材は、導電性を有し、ダイヤモンド成膜シリコンを支持できるものであれば特に制限はない。即ち、導電性支持基材は、シリコン基材に成膜されたダイヤモンドに電流を供給する働きを有するとともに、ダイヤモンド成膜シリコンの機械的補強材となり、ダイヤモンド成膜シリコンが破損するのを防止する働きを有する。また、導電性支持基材は、目的とする電極の用途、電解反応、装置構造、装置デザイン等にあわせて、その材質、形状等を適宜選択することができ、電極設計、装置設計の自由度を高めることが可能となる。

【0051】

導電性支持基材の例としては、チタン、ニッケル、タンタル、銅、アルミニウム、ニオブ、鉄等の金属；カーボン等の炭素材料；ステンレス、カーボンスチール、真鍮、インコネル、モネル、ハステロイ等の各種合金を挙げることができる。これらの金属、炭素材料、合金に、白金、イリジウム、ルテニウム、金、銀等の貴金属をメッキしたもの、またはこれらの金属酸化物、混合金属酸化物を焼成等でコーティングしたものをを用いてもよい。これらの導電性支持基材は、図1の工程4で示すように、支持基材の種類によって、表面処理、クリーニング等の前処理を行うことが好ましい。導電性支持基材として例えばチタンを用いる場合は、このチタン表面を酸、アルカリまたはブラスト等で予め表面を粗すことが好ましい。これらの表面処理を行い、ついで純水等でクリーニングして次工程であるダイヤモンド成膜シリコンとの溶着、接着を行うことが好ましい。また、この導電性支持基材と溶着、接着されるダイヤモンド成膜シリコンの裏面、すなわちダイヤモンド層が成膜されていないシリコン基材面も予め処理することが好ましい。

。このダイヤモンド成膜シリコンの裏面も、シリコンカーバイドのサンドペーパーやグラインダー等で粗してもよい。これらの表面処理を行うことでダイヤモンド成膜シリコンと導電性支持基材の密着性および／または電気導電性が改良される。

【0052】

ダイヤモンド成膜シリコンと導電性支持基材の溶着、接着には、各種方法を用いることができる。銅、アルミ、インジウム等の低融点金属または合金を用いて、はんだ付けを行ってもよい。また、はんだ付け以外に熱間静水プレス（HIP）、熱拡散接合等のより強力な接着、溶着法を用いてもよい。また金、白金、銀のパウダーをシクロヘキサン等の有機溶媒に溶かし、これをプリント印刷で導電性支持基材またはダイヤモンド成膜シリコンの裏面にプリント印刷し、400～600℃の還元雰囲気下で焼成溶着してもよい。また、金、白金、銀、銅のペーストを同じくプリント印刷等を行い、100℃～1000℃還元雰囲気下で焼成してダイヤモンド成膜シリコンと導電性支持基材を溶着させてもよい。さらにより低温で接着できる金、白金、銀、銅が含まれている導電性のエポキシ樹脂を用いて、導電性支持基材とダイヤモンド成膜シリコンを接着してもよい。また、より簡単な方法としては、導電性のカーボン、銅等の両面テープを用いて接着してもよい。なお、銅、アルミ、インジウム等の低融点金属または合金；金、白金、銀、銅が含まれている導電性のエポキシ樹脂；導電性のカーボン、銅等の両面テープは、本発明に用いる導電性接合材料を構成するものである。

【0053】

導電性支持基材とダイヤモンド成膜シリコンは必ずしも全面において接着、溶着されている必要性はない。なお少なくとも1カ所は接着または、溶着されていることが好ましい。局所的な点接着でもよく、適切な幅、間隔の線で接着、溶着されていてもよい。また、導電性支持基材の少なくとも1つの面とダイヤモンド成膜シリコンが接着、溶着されていてもよい。

【0054】

本発明の電極に用いるダイヤモンド成膜シリコンは、可撓性があるため、例えば円筒状の導電性支持基材にも貼り付けることができ、3次元形状の電極も製造

可能となる。また、本発明の電極は、後述するように大きな面積の電極のみではなく、例えばセンサー用の微小な電極にも用いることができる。微小な電極を製造する場合は、ダイヤモンド成膜シリコンをダイヤモンドカッター等で切断して導電性支持基材に接合することにより、例えば電極部が1mm角で厚さが100 μ mの電気化学センサーを容易に製造することが可能となる。

【0055】

図8に、本発明の電極の例を示す。図8は、水の殺菌処理に用いることができる電極の例である。この例では、電極はダイヤモンド成膜シリコン73が接着、溶着されている導電性支持基材72、絶縁耐材料で製作されているガスケット74および対極となる電極75で構成されおり、ネジ止めでフィルタープレス方式の電解層を形成している。ここでは、ダイヤモンド成膜シリコンは陽極として作用し、ガスケット74は対極とのスペーサーとしても作用する。対極は陰極として作用するため、同じダイヤモンド成膜シリコンと導電性支持基材で構成されていてもよく、また例えばステンレス、チタン板のような耐食性がより低いものでもよい。ガスケット74に空洞部分があり、この空洞部分をライン79から挿入された処理対象となる被処理水がアップフローでながれ、陰極で発生する水素を同伴しながらライン78から排出される。ダイヤモンド膜の表面でOHラジカルが発生し、またはダイヤモンド膜の表面で被処理水に含まれている塩素イオンが次亜塩素酸に変換され、これらのOHラジカルまたは次亜塩素酸の効果で被処理水は殺菌される。ガスケット74の空洞部分の幅および長さは、ダイヤモンド成膜シリコンの幅より約5～40mm小さくしておくことが好ましい。このようにしておくことによって、導電性支持基材が直接被処理水と接液しなくなる。被処理水と導電性支持基材が接液すると、導電性支持基材の腐食等が起こる可能性がある。ガスケット74の材料としては、シリコンゴム、天然ゴム等の各種ゴム類またはテフロン(登録商標)、軟質塩ビ等の比較的やわらかいプラスチックを用いることができるが、好ましくはフッ素系ゴムが用いられる。電極間の距離は、特に限定されないが、実用的な観点からは、1mm～40mmである。

【0056】

図9に、本発明の電極をバイポーラ電極(副極電極)形式の電解層に用いた例

を示す。このバイポーラ形式の電解層は、電極およびガasketの数を増やしていくことで、被処理水流量の増加に対応できるものである。図9に示すものは、電解層中央に設置されている導電性支持材72bの両面に、それぞれダイヤモンド成膜シリコン73bおよび73cが接着されている2パーティション式のバイポーラ形式の電解層である。その他の構成は、図8と同様である。導電性支持基材の両面にダイヤモンド成膜シリコンを「貼り付ける」ことによって、ダイヤモンド成膜シリコン73bは陰極、73cは陽極となる。このように本発明の電極を用いてバイポーラ形式の電解セルが容易に製作でき、コンパクトな電極が提供される。なお、図8および図9の電極の間にイオン交換体を挟むことにより、隔膜式の電解層が製作できることとなる。

【0057】

図10に、一枚の導電性支持基材72に複数のダイヤモンド成膜シリコン73を貼り付けた電極の例を示す。これにより、本発明のダイヤモンド成膜シリコンを用いて、より幅の広い電極も製造できることとなる。ダイヤモンド成膜シリコン73と導電性支持基材72は、前述した焼成等で溶着される。ここでダイヤモンド成膜シリコン73が貼られていない部分、すなわち電極の外縁部またはダイヤモンド成膜シリコン73とダイヤモンド成膜シリコン73との間においては、導電性支持基材72が露出する。このような場合は、この露出した部分を耐食性のあるプラスチックポリマー類で被服または充填することが好ましい。被服材または充填材としては、各種プラスチックポリマーが使用できるが、フッ素樹脂が好ましく使用される。ここでフッ素樹脂を用いて導電性支持基材露出部分の被服方法の一例を説明するが、本発明ではこの方法に限定されるものではなく他の方法を用いてもよい。図10に示す導電性支持基材が挿入できる溶融バスを準備し、溶融バスにフッ素樹脂を挿入し250℃から450℃に加熱する。フッ素樹脂の融点は種類によって異なるが所定の温度に到達するとフッ素樹脂が溶融し、液状化する。このフッ素樹脂が液状化しているバスにダイヤモンド成膜シリコン73が貼られた導電性支持基材72を挿入し、どぶ付け被覆を行う。導電性支持基材72の片面のみにダイヤモンド成膜シリコン73が張られていて、その裏面にフッ素樹脂被服を行いたくない場合は、アルミ箔、銅箔等の薄い金属でマスキ

グしておくことが好ましい。溶融バスから取り出された導電性支持基材 72 には、全面にフッ素樹脂が被覆されている状態となる。導電性支持基材 72 は、図 1 で説明したようにブラスト等で表面処理がされているため、フッ素樹脂の密着性は良好である。逆にダイヤモンド成膜シリコン 73 の部分は、ダイヤモンドの結晶構造の特性により密着度は弱く、容易にはがれる。ダイヤモンド成膜シリコン 73 の若干内側に添ってカッターナイフ等でフッ素被服樹脂を切り取ると、ダイヤモンド成膜部分のフッ素樹脂コートのみをはがせる。このようにダイヤモンド成膜シリコン部分の表面のみが露出され、他の導電性支持基材部分は電解反応に対してイナートな電極を製造することができる。これにより、ダイヤモンドの特徴を生かした大面積の電極が、安価および効率的に製造可能となる。

【0058】

【発明の効果】

本発明によれば、ダイヤモンド電極に用いるためのダイヤモンド成膜シリコンを容易に製造することができる。また、本発明のダイヤモンド成膜シリコンを用いることにより、大面積の電極あるいは 3 次元形状の電極を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、本発明のダイヤモンド成膜シリコンの構造を示す図である。

【図 2】 図 2 は、本発明のダイヤモンド成膜シリコンおよび電極の製造工程の概略を示す図である。

【図 3】 図 3 は、マイクロ波プラズマ CVD を用いたダイヤモンド成膜シリコンの製造工程を示す図である。

【図 4】 図 4 は、ゴムダンパー部分の詳細を示す図である。

【図 5】 図 5 は、マイクロ波プラズマ CVD を用いたダイヤモンド成膜シリコンの製造工程を示す図である。

【図 6】 図 6 は、ホットフィラメント CVD を用いたダイヤモンド成膜シリコンの製造工程を示す図である。

【図 7】 図 7 は、ホットフィラメント CVD を用いた各工程における温度変化を示す図である。

【図 8】 図 8 は、本発明の電極を示す図である。

【図 9】 図 9 は、本発明の電極を示す図である。

【図 10】 図 10 は、本発明の電極を示す図である。

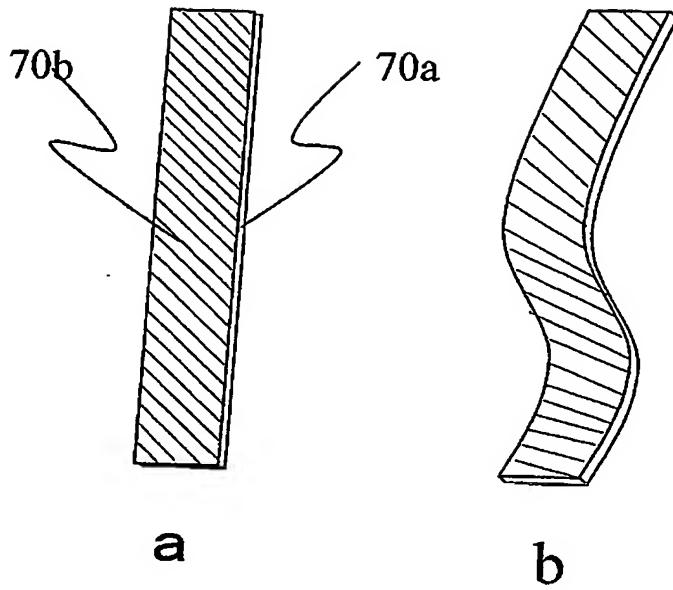
【符号の説明】

- 20 マイクロ波発生源
- 21 マイクロ波の導波管
- 23 CVDチャンバー
- 24 反応ガス
- 26 プラズマボール
- 27 シリコン基材
- 28 回転機構
- 29 ゴムダンパー
- 29a ゴム板
- 29b ゴム板
- 29c タッパ
- 30 真空チャンバー
- 30a パーティション
- 31c パーティション
- 33 ヒーター
- 41 ドラム
- 42 ドラム
- 46 回転機構
- 50 タングステンフィラメント
- 51 CVDチャンバー
- 52 ロードチャンバー
- 53 アンロードチャンバー
- 54 ヒーティングチャンバー
- 55 クーリングチャンバー
- 56～58 ゲート

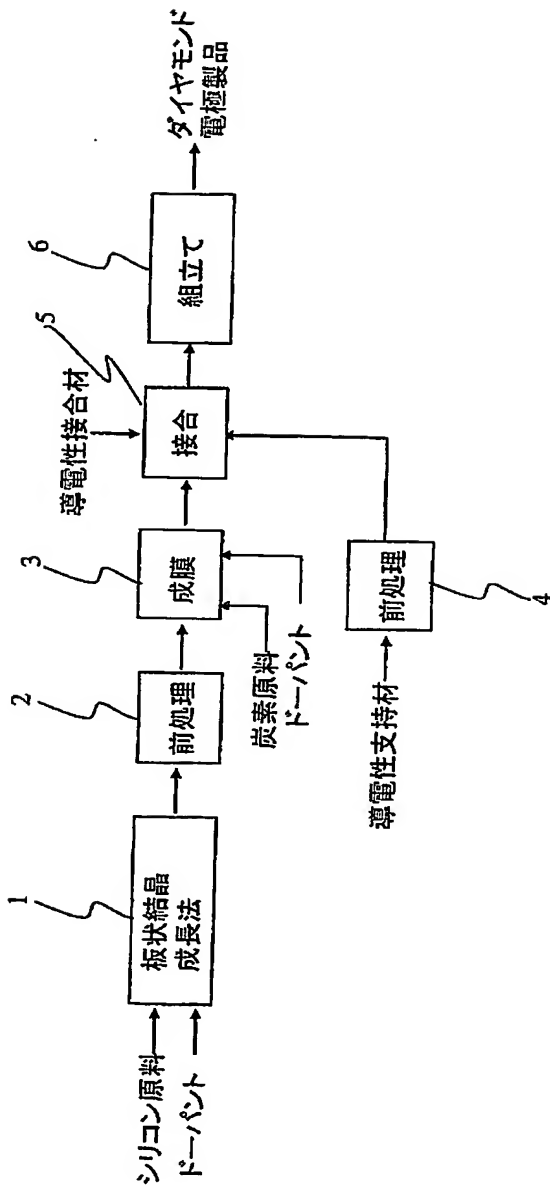
- 6 0 ~ 6 2 コンベア
- 6 3、6 4 水素挿入ライン
- 6 5、6 6 真空引きライン
- 7 0 a シリコン基材
- 7 0 b ダイヤモンド層
- 7 2 導電性支持基材
- 7 3 ダイヤモンド成膜シリコン
- 7 4 ガスケット
- 7 5 対極電極

【書類名】 図面

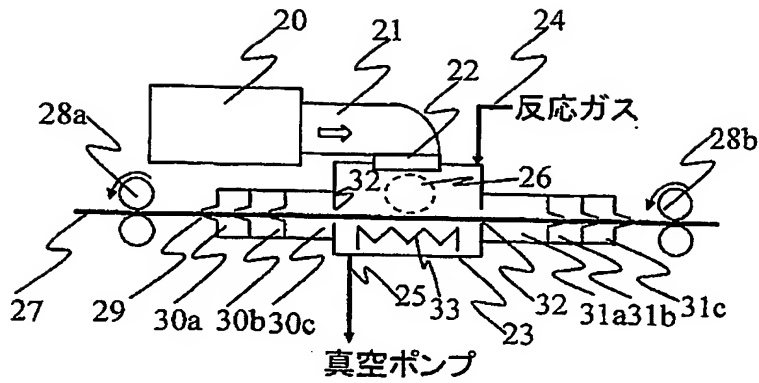
【図 1】



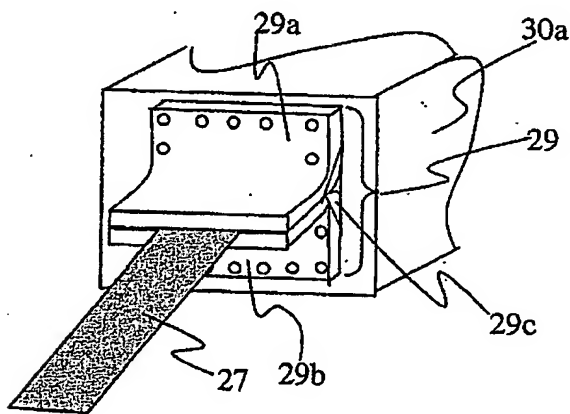
【図 2】



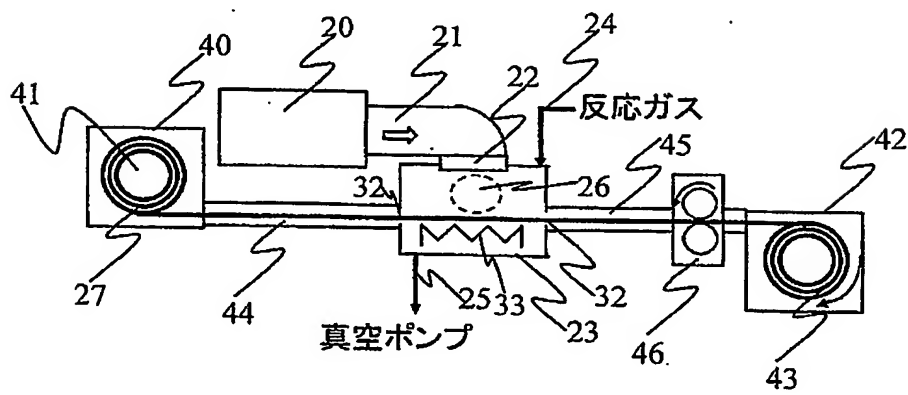
【図 3】



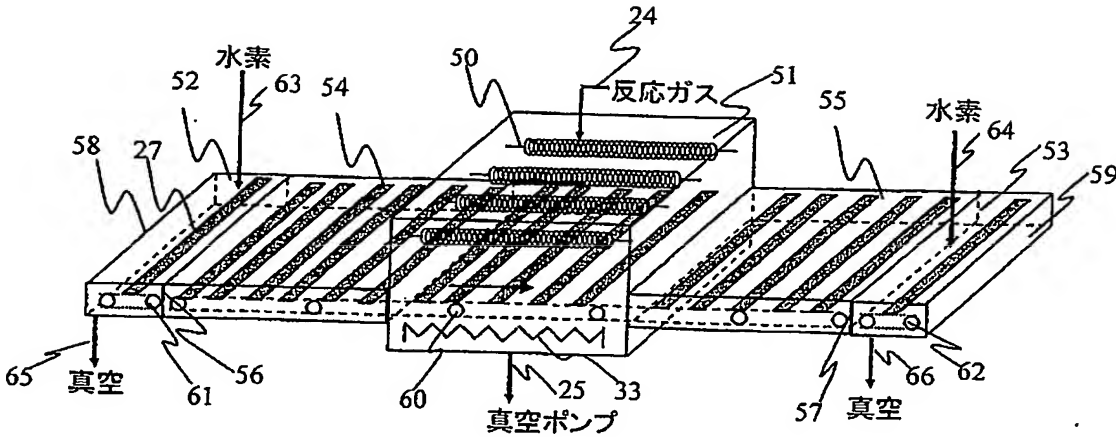
【図 4】



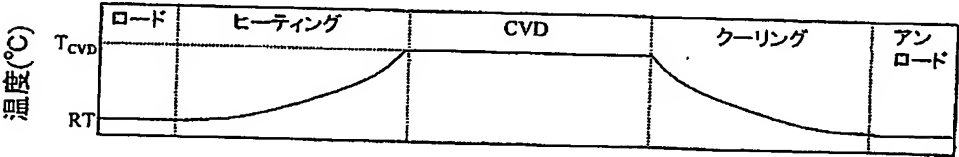
【図 5】



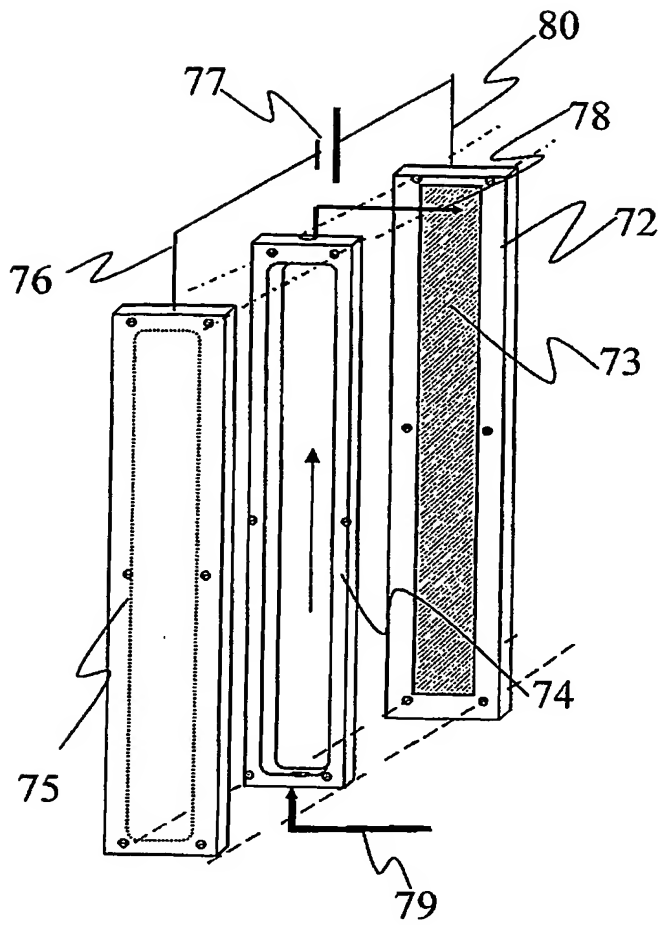
【図 6】



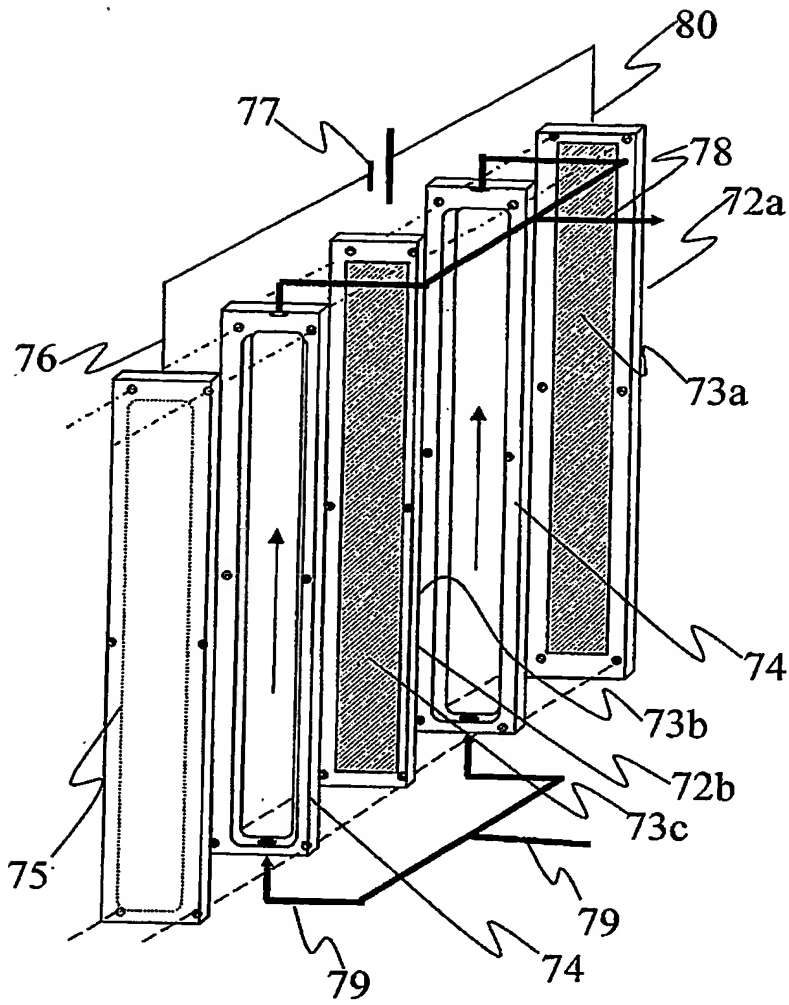
【図 7】



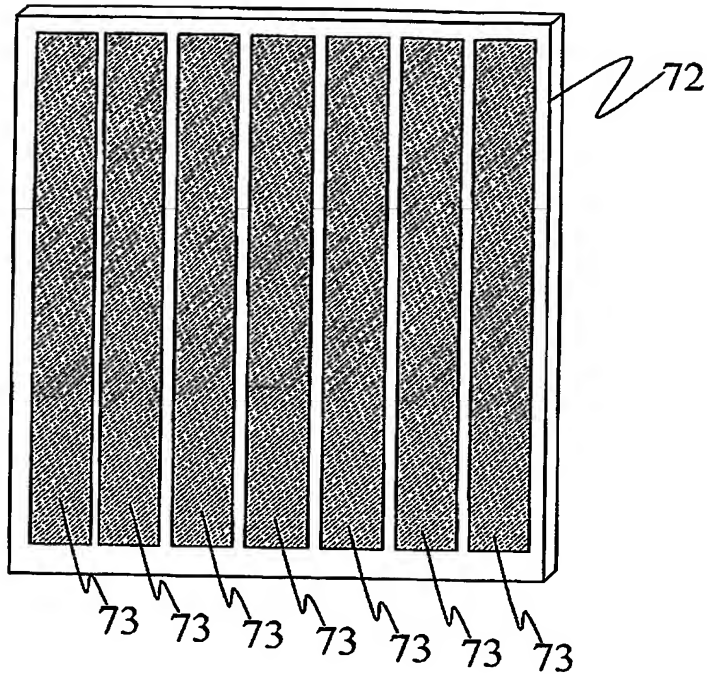
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【課題】 工業的に利用可能なダイヤモンド電極およびこの電極に用いるダイヤモンド成膜シリコンを提供する。

【解決手段】 厚さが500 μ m以下のシリコン基材の少なくとも1部を導電性ダイヤモンドで成膜したダイヤモンド成膜シリコンを用いる。板状結晶成長法により厚さが500 μ m以下のシリコン基材を製造し、このシリコン基材をケミカルベーパーデポジションにより導電性ダイヤモンドで成膜することにより、ダイヤモンド成膜シリコンを製造する。また、導電性支持基材とダイヤモンド成膜シリコンとを備えたことを特徴とする電極を用いる。ダイヤモンド成膜シリコンは、可撓性があるため、導電性支持基材に貼り付けることができ、大面積の電極および3次元形状の電極を容易に得ることができる。

【選択図】 図5

特願 2 0 0 2 - 3 7 4 7 8 8

ページ : 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 3 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号

氏 名

株式会社荏原製作所